

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-086470

(43)Date of publication of application : 20.03.2003

(51)Int.Cl.

H01G 9/058
C01B 31/10
C01B 31/12
H01G 9/038

(21)Application number : 2001-272868

(71)Applicant : NISSHINBO IND INC

(22)Date of filing : 10.09.2001

(72)Inventor : SATOU TAKAYA
MASUDA GEN
KOTANI YOSHIJI

(54) ACTIVATED CARBON FOR ELECTRODE, POLARIZABLE ELECTRODE FOR ELECTRIC DOUBLE-LAYER CAPACITOR AND ELECTRIC DOUBLE-LAYER CAPACITOR

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an activated carbon employing a synthetic resin as a raw material, which can be easily activated in a comparatively short time and can obtain superior electrical characteristics, such as high capacitance, when being used as an electrode for a power storage device, such as an electric double-layer capacitor.

SOLUTION: The activated carbon for electrode is obtained by carbonizing and activating a polycarbodiimide resin, having a three-dimensional cross-linking structure formed by polymerizing a compound, having three or more isocyanate groups.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2003-86470
(P2003-86470A)

(43) 公開日 平成15年3月20日 (2003.3.20)

| (51) Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テマコード (参考) |
|---------------------------|------|---------------|------------|
| H 0 1 G 9/058 | | C 0 1 B 31/10 | 4 G 0 4 6 |
| C 0 1 B 31/10 | | 31/12 | |
| 31/12 | | H 0 1 G 9/00 | 3 0 1 A |
| H 0 1 G 9/038 | | | 3 0 1 D |

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願2001-272868 (P2001-272868)

(22) 出願日 平成13年9月10日 (2001.9.10)

(71) 出願人 000004374
日清紡績株式会社
東京都中央区日本橋人形町2丁目31番11号
(72) 発明者 佐藤 貴哉
千葉県千葉市緑区大野台1-2-3 日清
紡績株式会社研究開発センター内
(72) 発明者 増田 現
千葉県千葉市緑区大野台1-2-3 日清
紡績株式会社研究開発センター内
(74) 代理人 100079304
弁理士 小島 隆司 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電極用活性炭、電気二重層キャパシタ用分極性電極および電気二重層キャパシタ

(57) 【要約】

【課題】 合成樹脂を原料とし、比較的短時間で容易に賦活化されるとともに、電気二重層キャパシタ等の蓄電デバイス用電極として用いた場合に、高静電容量等の優れた電気特性が得られる電極用活性炭を提供すること。

【解決手段】 イソシアネート基を3個以上有する化合物を重合させてなる3次元架橋構造を有するポリカルボジイミド樹脂を炭化後、賦活処理して得られた電極用活性炭。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 イソシアネート基を3個以上有する化合物を重合させてなる3次元架橋構造を有するポリカルボジイミド樹脂を炭化後、賦活処理して得られたことを特徴とする電極用活性炭。

【請求項2】 イソシアネート基を3個以上有する化合物とジイソシアネートとの混合物を重合させてなる3次元架橋構造を有するポリカルボジイミド樹脂を炭化後、賦活処理して得られたことを特徴とする電極用活性炭。

【請求項3】 前記イソシアネート基を3個以上有する化合物のイソシアネート基の含有率が、分子量に対して1～50重量%であることを特徴とする請求項1または2記載の電極用活性炭。

【請求項4】 前記炭化を500～1,000℃で行うことを特徴とする請求項1, 2または3記載の電極用活性炭。

【請求項5】 前記賦活処理を水蒸気賦活法または薬品賦活法で行うことを特徴とする請求項1乃至4のいずれか1項に記載の電極用活性炭。

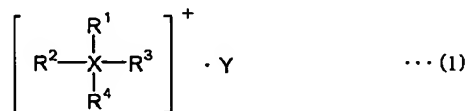
【請求項6】 前記賦活処理を700～1,000℃で行うことを特徴とする請求項1乃至5のいずれか1項に記載の電極用活性炭。

【請求項7】 請求項1乃至6のいずれか1項に記載の電極用活性炭を用いてなることを特徴とする電気二重層キャパシタ用分極性電極。

【請求項8】 一対の分極性電極と、これら分極性電極間に介在させたセパレータと、非水系有機溶媒および電解質塩を含んでなる電解液とを含む電気二重層キャパシタにおいて、前記分極性電極として請求項7に記載の電気二重層キャパシタ用分極性電極を用いることを特徴とする電気二重層キャパシタ。

【請求項9】 前記電解質塩が、下記一般式(1)で示される4級塩からなることを特徴とする請求項8記載の電気二重層キャパシタ。

【化1】

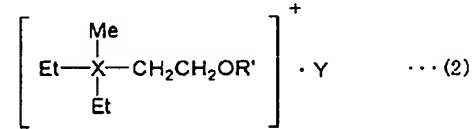


〔式中、 $R^1 \sim R^4$ は互いに同一もしくは異種の炭素数1～5のアルキル基、または $R' - O - (CH_2)_n -$ で表されるアルコキシアルキル基(R' はメチル基またはエチル基を示し、 n は1～4の整数である。))を示し、これら R^1, R^2, R^3 および R^4 のいずれか2個の基が環を形成していても構わない。ただし、 $R^1 \sim R^4$ の内少なくとも1つは上記アルコキシアルキル基である。 X は窒素原子またはリン原子を示し、 Y は一価のアニオンを示す。〕

【請求項10】 前記電解質塩が、下記一般式(2)で

示される4級塩からなることを特徴とする請求項9記載の電気二重層キャパシタ。

【化2】



〔式中、 R' はメチル基またはエチル基を示し、 X は窒素原子またはリン原子を示し、 Y は一価のアニオンを示す。また、 Me はメチル基を、 Et はエチル基を意味する。〕

【請求項11】 前記非水系有機溶媒が、プロピレンカーボネートまたはプロピレンカーボネートを主成分として含む混合溶媒であることを特徴とする請求項8, 9または10記載の電気二重層キャパシタ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電極用活性炭、電気二重層キャパシタ用分極性電極および電気二重層キャパシタに関する。

【0002】

【従来の技術および発明が解決しようとする課題】従来から、二次電池、電気二重層キャパシタ、燃料電池などの電池関連分野において、微細孔を有する活性炭が電極用炭素材料として広く使用されている。このような活性炭を電極として用いるためには、高性能の電極が得られることはもちろんのこと、製法が簡便であること、低コストで製造できること、および原料が均一であることが求められ、かかる活性炭の原料として、現在までのところ、椰子殻、大鋸屑、ピッチ等の天然材料や、フェノール樹脂、ポリ塩化ビニリデン樹脂、これらの混合物等、種々のものを使用する試みがなされている。

【0003】しかしながら、椰子殻、鋸屑等の天然物は、安価であるため原料コストの点では有利であるものの、天然物であるため原料にバラツキがあり、しかも不純物の混入も多く見られ、これらを炭化・賦活して得られる活性炭からでは、均一、かつ、安定した性能を有する電極を得ることができないという問題があった。この点、合成樹脂を原料とする場合には、天然物とは異なり、不純物の混入および原料のバラツキは少ないものの、十分な性能を有する活性炭を得るためには、例えば、フェノール樹脂の場合は、特開平3-164416号公報や特開平5-43345号公報記載のように賦活処理前に発泡体を加工するなどの工程が必要となるため、生産性が低い等の問題があり、また、ポリ塩化ビニリデン樹脂等は樹脂自体が比較的高価であるため、コスト的に不利であるという問題があった。

【0004】本発明は、このような事情に鑑みなされたもので、合成樹脂を原料とし、比較的短時間で容易に賦

活化されるとともに、電気二重層キャパシタ等の蓄電デバイス用電極として用いた場合に、高静電容量等の優れた電気特性が得られる電極用活性炭、この活性炭を用いてなる電気二重層キャパシタ用分極性電極、およびこの電極を用いて構成される電気二重層キャパシタを提供することを目的とする。

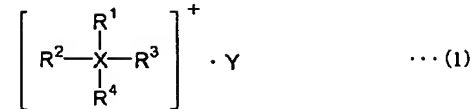
【0005】

【課題を解決するための手段および発明の実施の形態】
本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意検討を重ねた結果、電極用活性炭の原料として、イソシアネート基を3個以上有する化合物を重合させてなる3次元架橋構造を有するポリカルボジイミド樹脂が、従来用いられているフェノール樹脂等よりも比較的短時間で賦活化されるとともに、該ポリカルボジイミド樹脂からなる活性炭を分極性電極として用いた電気二重層キャパシタが、高い静電容量を有し、従来の活性炭を用いた分極性電極からなる電気二重層キャパシタと同等以上の性能を有することを見だし、本発明を完成した。

【0006】すなわち、本発明は、

1. イソシアネート基を3個以上有する化合物を重合させてなる3次元架橋構造を有するポリカルボジイミド樹脂を炭化後、賦活処理して得られたことを特徴とする電極用活性炭、
2. イソシアネート基を3個以上有する化合物とジイソシアネートとの混合物を重合させてなる3次元架橋構造を有するポリカルボジイミド樹脂を炭化後、賦活処理して得られたことを特徴とする電極用活性炭、
3. 前記イソシアネート基を3個以上有する化合物のイソシアネート基の含有率が、分子量に対して1～50重量%であることを特徴とする1または2の電極用活性炭、
4. 前記炭化を500～1,000℃で行うことを特徴とする1～3のいずれかの電極用活性炭、
5. 前記賦活処理を水蒸気賦活法または薬品賦活法で行うことを特徴とする1～4のいずれかの電極用活性炭、
6. 前記賦活処理を700～1,000℃で行うことを特徴とする1～5のいずれかの電極用活性炭、
7. 1～6のいずれかの電極用活性炭を用いてなることを特徴とする電気二重層キャパシタ用分極性電極、
8. 一対の分極性電極と、これら分極性電極間に介在させたセパレータと、非水系有機溶媒および電解質塩を含んでなる電解液とを含む電気二重層キャパシタにおいて、前記分極性電極として7の電気二重層キャパシタ用分極性電極を用いることを特徴とする電気二重層キャパシタ、
9. 前記電解質塩が、下記一般式(1)で示される4級塩からなることを特徴とする8の電気二重層キャパシタ、

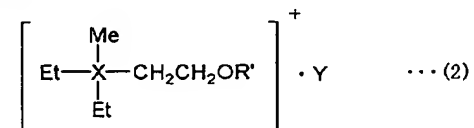
【化3】



〔式中、 $R^1 \sim R^4$ は互いに同一もしくは異種の炭素数1～5のアルキル基、または $R' - O - (CH_2)_n -$ で表されるアルコキシアルキル基(R' はメチル基またはエチル基を示し、 n は1～4の整数である。)を示し、これら R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 のいずれか2個の基が環を形成していても構わない。ただし、 $R^1 \sim R^4$ の内少なくとも1つは上記アルコキシアルキル基である。 X は窒素原子またはリン原子を示し、 Y は一価のアニオンを示す。〕

10. 前記電解質塩が、下記一般式(2)で示される4級塩からなることを特徴とする9の電気二重層キャパシタ、

【化4】



〔式中、 R' はメチル基またはエチル基を示し、 X は窒素原子またはリン原子を示し、 Y は一価のアニオンを示す。また、 Me はメチル基を、 Et はエチル基を意味する。〕

11. 前記非水系有機溶媒が、プロピレンカーボネートまたはプロピレンカーボネートを主成分として含む混合溶媒であることを特徴とする8～10のいずれかの電気二重層キャパシタを提供する。

【0007】以下、本発明についてさらに詳しく説明する。本発明に係る電極用活性炭は、上述のように、イソシアネート基を3個以上有する化合物を重合させてなる3次元架橋構造を有するポリカルボジイミド樹脂を炭化後、賦活処理して得られたものである。ここで、イソシアネート基を3個以上有する化合物としては、イソシアネート基を3個以上有し、反応により3次元架橋構造を有するポリカルボジイミド樹脂を与えるものであれば特に限定はなく、例えば、下記式(3)～(8)に示されるものを用いることができる。また、本発明の電極用活性炭には、上記イソシアネート基を3個以上有する化合物とジイソシアネートとの混合物を重合させてなる3次元架橋構造を有するポリカルボジイミド樹脂を炭化後、賦活処理して得られるものも用いることができる。この際、使用可能なジイソシアネートとしては、ポリカルボジイミド樹脂を与えるものであれば特に限定はなく、例えば、ヘキサメチレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、 p -フェニレンジイソシアネート、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、4,4'-ジ

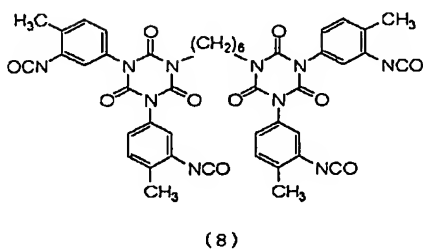
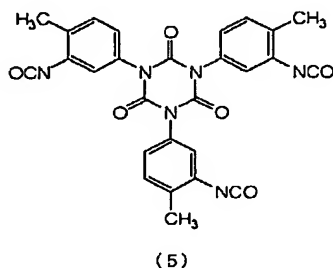
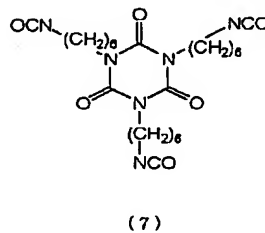
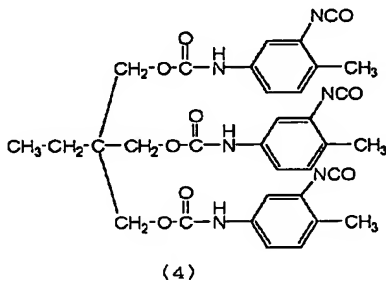
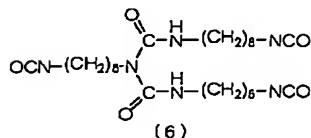
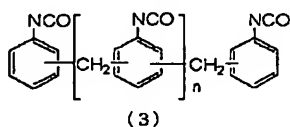
フェニルメタンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、水添トリレンジイソシアネート等が挙げられる。

【0008】本発明における3次元架橋構造を有するポリカルボジイミド樹脂はイソシアネート基を3個以上有する化合物を用いて得られた3次元架橋構造を有するポリカルボジイミド樹脂であれば、その製造方法、原料の種類には特に限定はない。また、イソシアネート基を3個以上有する化合物とジイソシアネートとの組み合わせ

にも特に制限はなく、複数種、任意の割合で混合したものを用いることができる。なお、フェニルイソシアネート、シクロヘキシルイソシアネート、エチルイソシアネート等のモノイソシアネート類も、3次元架橋を完全に阻害しない程度である限り、含有していても問題はない。

【0009】

【化5】



〔式中、nは0以上の整数を示す。〕

【0010】上記各式に示される化合物において、3次元架橋構造を有するポリカルボジイミド化合物に効率よく変換でき、かつ、炭化・賦活処理して得られた活性炭を用いた電極の性能を向上させるためには、これらの化合物中のイソシアネート基の含有率（以下、NCO含有率という）が、分子量に対して1～50重量%、好ましくは3～40重量%、特に5～25重量%であることが望ましい。上記NCO含有率を満たす化合物としては、ミリオネート（日本ポリウレタン工業（株）製、多官能イソシアネートの混合物）、コロネート（日本ポリウレタン工業（株）製、多官能イソシアネートの混合物）、スミジュール44V10、スミジュール44V20、スミジュール44V40、スミジュール44V70、スミジュールL75、スミジュールIL、スミジュールN75、デスモジュールN100、スミジュールN3300、デスモジュールHL（いずれも住化バイエルウレタン（株）製）等が挙げられる。

【0011】上記電極用活性炭製造時における炭化処理

温度としては、ポリカルボジイミド樹脂を炭化させることができる温度であれば特に限定はないが、炭化反応を効率よく進行させることを考慮すると、500～1,000℃、特に700～900℃で行うことが好ましい。また、上記賦活処理の具体的方法としては、特に限定はなく、通常行われる薬品賦活法、または水蒸気賦活法を用いることができる。ここで、薬品賦活に用いる薬品としては、KOH、塩化亜鉛、リン酸、硫酸等を用いることができる。上記賦活処理温度についても、特に限定はないが、700～1,000℃、特に水蒸気賦活の場合は800～1,000℃、薬品賦活の場合は700～900℃で賦活化することが好ましい。賦活処理温度が700℃未満の場合、賦活が十分に進まず、得られる活性炭の比表面積が小さくなる虞があり、1,000℃を超えると、賦活収率の低下、および過剰な賦活によるメソ孔の生成が生じ、一度生成したマイクロポアの割合が減少し、その結果比表面積が減少する虞がある。

【0012】また、上記電極用活性炭の平均粒径、比表面積については、特に限定されず、例えば、平均粒径

0.1~100 μ m、比表面積500~3,500m²/g程度とすることができるが、該活性炭から構成される電極の性能を高めることを考慮すると、平均粒径1~60 μ m、比表面積1,000~3,500m²/gとすることが好ましく、さらには平均粒径3~50 μ m、比表面積1,500~3,500m²/gとすることが特に好ましい。なお、活性炭の形状としては、破碎、造粒、顆粒、繊維、フェルト、織物、シート状等各種の形状があるが、いずれも本発明の電極用活性炭の形状として使用することができる。

【0013】上記電極用活性炭は、例えば以下の方法により製造することができる。まず、ミリオネート（日本ポリウレタン工業（株）製、多官能イソシアネートの混合物）等のイソシアネート基を3個以上有する化合物100重量部に、カルボジイミド化触媒0.01~10重量%、特に0.05~3重量%を添加し、攪拌混合した後、70~150℃、特に100~120℃で0.5~2時間、特に1~2時間加熱する。上記加熱により得られた発泡体を細かく粉碎し（例えば、0.5~2mm角以下）、500~1,000℃、特に700~900℃で、0.5~3時間、特に1~2時間加熱して炭化させる。得られた炭化物を管状炉等の炉内に投入するとともに、炭化物1重量部に対して0.5~10重量部、特に3.3~7重量部の割合の量の水を導入し、窒素ガス等の不活性ガス雰囲気下、700~1,000℃、特に800~1,000℃で、1~4時間、特に2~3時間水蒸気賦活を行い、目的の電極用活性炭を得る。

【0014】なお、上記カルボジイミド化の反応速度は、用いるジイソシアネート、トリイソシアネートの種類、反応温度、触媒量等によって異なり、反応が速すぎると重合の制御が困難となるため、適切な触媒量および反応温度の範囲内で反応を進めることが好ましく、例えば、脂肪族ジイソシアネートを主成分としてカルボジイミド化を行う場合には、

触媒量 : 0.1~10重量%、好ましくは0.5~5重量%

反応温度 : 120~200℃

とすることが好適であり、一方、芳香族ジイソシアネートを主成分としてカルボジイミド化する場合には、

触媒量 : 0.01~5重量%、好ましくは0.05~1重量%

反応温度 : 50~180℃

とすることが好適である。

【0015】一方、薬品賦活を行う場合は、上記炭化物100重量部に対し、50~500重量部の水酸化カリウムを水200~1,000重量部に溶かした水溶液を加え、攪拌混合して均一な溶液とする。この溶液を80℃以上、特に、100℃以上で真空乾燥させて水分を十分に除去し、残留物を管状炉等に投入し、窒素等の不活性ガス雰囲気下、700~1,000℃、特に700~

900℃で、1~4時間、特に2~3時間賦活処理を行う。その後、反応物をイソプロパノール等の有機溶媒中に懸濁させた後濾過し、残渣を水洗後、これを100℃以上で真空乾燥して、目的の電極用活性炭を得る。なお、上記カルボジイミド化触媒としては、有機リン系化合物、有機金属化合物等の公知の触媒を用いることができ、有機リン系化合物としては、例えば、3-メチル-1-フェニル-2-ホスホレン-1-オキシド、3-メチル-1-エチル-2-ホスホレン-1-オキシド、1,3-ジメチル-2-ホスホレン-1-オキシド等が例示でき、有機金属化合物としては、チタン、ハフニウム、ジルコニウムのアルコキシド類が例示できる。これらの中でも、活性炭とした際に不純物としての残留分が少ないことから、有機リン系化合物が好適に用いられる。

【0016】本発明に係る電気二重層キャパシタ用分極性電極は、上述の電極用活性炭を用いてなるものであり、具体的には、上記電極用活性炭とバインダーポリマーとを含む分極性電極組成物を集電体上に塗布してなるものを用いることができる。

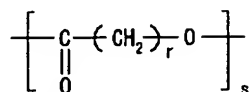
【0017】ここで、上記電極用活性炭には導電材を添加することもできる。導電材としては、電極用活性炭に導電性を付与できるものであれば特に制限されず、例えば、カーボンブラック、ケッチェンブラック、アセチレンブラック、カーボンウイスカー、炭素繊維、天然黒鉛、人造黒鉛、酸化チタン、酸化ルテニウム、アルミニウム、ニッケル等の金属ファイバなどが挙げられ、これらの1種を単独でまたは2種以上を組み合わせて用いることができる。これらの中でも、カーボンブラックの一種であるケッチェンブラック、アセチレンブラックが好ましい。

【0018】上記導電材の平均粒径は、特に限定されるものではないが、10nm~10 μ m、好ましくは10~100nm、より好ましくは20~40nmであり、特に、活性炭の平均粒径の1/5000~1/2、特に1/1000~1/10であることが好ましい。また、その添加量も、特に限定されるものではないが、静電容量および導電性付与効果等を考慮すると、電極用活性炭100重量部に対して0.1~20重量部、好ましくは0.5~10重量部である。

【0019】次に、上記バインダーポリマーとしては、当該用途に使用できるポリマーであれば特に限定はないが、例えば、(I)不飽和ポリウレタン化合物、(II)相互侵入網目構造または半相互侵入網目構造を有する高分子材料、(III)下記一般式(9)で表わされる単位を含む熱可塑性樹脂、(IV)フッ素系高分子材料などを用いることが好ましい。上記バインダーポリマーのうち(I)~(III)の高分子材料を用いると高い接着性を有するため、電極の物理強度を向上させることができる。また、(IV)のフッ素系高分子材料は、

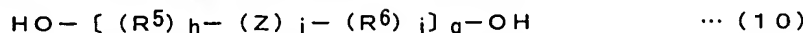
熱的、電気的安定性に優れたものである。

【0020】



(式中、rは3～5、sは5以上の整数を示す。)

【0021】具体的には、上記(I)の不飽和ポリウレタン化合物としては、(A)分子中に少なくとも1個の(メタ)アクリロイル基とヒドロキシル基とを有する不



〔式中、R⁵およびR⁶は同一又は異種のアミノ基、ニトロ基、カルボニル基またはエーテル基を含有していてもよい炭素数1～10の二価炭化水素基を示し、Zは-COO-、-OCO-、-NR⁷CO- (R⁷は水素原子または炭素数1～4のアルキル基を示す)、-O-またはアリーレン基を示し、h、i、jは0または1～10の整数、qは1以上の整数を示す。〕

【0022】(A)成分の不飽和アルコールとしては、分子中に少なくとも1個の(メタ)アクリロイル基とヒドロキシル基とを有するものであれば特に限定されず、例えば、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、ジエチレングリコールモノアクリレート、ジエチレングリコールモノメタクリレート、トリエチレングリコールモノアクリレート、トリエチレングリコールモノメタクリレート等が挙げられる。

【0023】(B)成分のポリオール化合物としては、ポリエチレングリコール等のポリエーテルポリオール、ポリカプロラクトン等のポリエステルポリオール等を用いることができるが、特に、上記一般式(10)で示されるものが好ましい。上記式(10)中、R⁵およびR⁶は、同一もしくは異種のアミノ基、ニトロ基、カルボニル基、またはエーテル基を含有していてもよい炭素数1～10、好ましくは1～6の二価炭化水素基、特にアルキレン基を示し、例えばメチレン基、エチレン基、トリメチレン基、プロピレン基、エチレンオキシド基、プロピレンオキシド基等が挙げられる。また、上記qは1以上、好ましくは5以上、より好ましくは10～200の数値を示す。なお、(B)成分のポリオール化合物の数平均分子量は、好ましくは400～10,000、より好ましくは1,000～5,000の範囲である。

【0024】(C)成分のポリイソシアネート化合物としては、例えば、トリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、1,5-ナフチレンジイソシアネート、3,3'-ジクロロ-4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート類；ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、4,4'-ジシク

【化6】

… (9)

飽和アルコールと、(B)下記一般式(10)で示されるポリオール化合物と、(C)ポリイソシアネート化合物と、必要に応じて(D)鎖延長剤とを反応させてなるものが好ましい。

ロヘキシメタンジイソシアネート、水添化キシリレンジイソシアネート等の脂肪族または脂環式ジイソシアネート類等が挙げられる。

【0025】上記不飽和ポリウレタン化合物には、上記(A)～(C)成分以外にも、(D)鎖延長剤を配合することが好ましい。このような鎖延長剤としては、熱可塑性ポリウレタン樹脂の合成に一般的に用いられているものを採用することができる。例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール等のグリコール類、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール等の脂肪族ジオール；1,4-ビス(β-ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、1,4-シクロヘキサジオール、キシリレングリコール等の芳香族ジオールまたは脂環式ジオール；ヒドラジン、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、キシリレンジアミン、ピペラジン等のジアミン；アジピン酸ヒドラジド、イソフタル酸ヒドラジド等のアミノアルコール等が挙げられ、これらの1種を単独でまたは2種以上を組合わせて用いることができる。なお、上記(B)成分のポリオール化合物と(C)成分のポリイソシアネート化合物とを予め反応させて得られるウレタンプレポリマーを用いてもよい。

【0026】上記各成分の使用量は、(A)成分100重量部に対して(B)成分を100～20,000重量部、好ましくは1,000～10,000重量部、

(C)成分を80～5,000重量部、好ましくは300～2,000重量部、さらに必要に応じて(D)成分を5～1,000重量部、好ましくは10～500重量部添加することが望ましい。

【0027】上記不飽和ポリウレタン化合物の数平均分子量は、好ましくは1,000～50,000、より好ましくは3,000～30,000の範囲である。数平均分子量が小さすぎると、硬化ゲルの架橋点間分子量が小さくなるため、バインダーポリマーとしての可撓性が低くなりすぎる場合がある。一方、大きすぎると、硬化前の電極組成物の粘度が大きくなるため、均一な塗膜厚の電極作成が困難になる場合がある。

【0028】上記(11)の相互侵入網目構造または半相互侵入網目構造を有する高分子材料としては、互いに相互侵入網目構造または半相互侵入網目構造を形成することが可能な2種以上の化合物(ポリマー、反応性モノ

マー等)を用いることができる。このような2種以上の化合物としては、(イ) (a) ヒドロキシアルキル多糖類誘導体と(d) 架橋可能な官能基を有する化合物とを組み合わせた高分子マトリックス、(ロ) (b) ポリビニルアルコール誘導体と(d) 架橋可能な官能基を有する化合物とを組み合わせた高分子マトリックス、または

(ハ) (c) ポリグリシドール誘導体と(d) 架橋可能な官能基を有する化合物とを組み合わせた高分子マトリックスなどが挙げられる。この場合、(d) 成分の架橋可能な官能基を有する化合物の一部または全部として上記

(1) の不飽和ポリウレタン化合物を用いることが物理強度向上などの点から好ましい。

【0029】(a) 成分のヒドロキシアルキル多糖類誘導体としては、①セルロース、デンプン、プルランなどの天然に産出される多糖類にエチレンオキドを反応させることによって得られるヒドロキシエチル多糖類、②上記多糖類にプロピレンオキドを反応させることによって得られるヒドロキシプロピル多糖類、③上記多糖類にグリシドールまたは3-クロロ-1, 2-エポキシプロパンジオールを反応させることによって得られるジヒドロキシプロピル多糖類等が挙げられ、これらヒドロキシアルキル多糖類の水酸基の一部または全てがエステル結合もしくはエーテル結合を介した置換基で封鎖されたものである。なお、上記ヒドロキシアルキル多糖類は、モル置換度が2~30、好ましくは2~20のものである。モル置換度が2より小さい場合、電解質塩類を溶解する能力が低すぎて使用に適さない。

【0030】ヒドロキシアルキル多糖類の水酸基の一部または全てがエステル結合もしくはエーテル結合を介した置換基で封鎖されたものとしては、分子鎖末端OH基の10%以上がハロゲン原子、非置換または置換一価炭化水素基、 R^8CO- 基(R^8 は非置換または置換一価炭化水素基)、 R^8Si- 基(R^8 は上記と同じ)、アミノ基、アルキルアミノ基、 $H(OR^9)_m$ -基(R^9 は炭素数2~5のアルキレン基、 m は1~100の整数)、およびリン原子を含む基から選ばれる1種または2種以上の一価の基によって封鎖されたヒドロキシアルキル多糖類誘導体を用いることができる。

【0031】上記非置換または置換の一価炭化水素基としては、同一または異種の炭素数1~10、好ましくは1~8の非置換または置換の一価炭化水素基を示し、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 t -ブチル基、ペンチル基等のアルキル基、フェニル基、トリル基等のアリール基、ベンジル基等のアラルキル基、ビニル基等のアルケニル基、これらの基の水素原子の一部または全部をハロゲン原子、シアノ基、水酸基、アミノ基等で置換したもの等が挙げられ、これらの1種を単独でまたは2種以上を組み合わせ用いることができる。

【0032】(b) 成分のポリビニルアルコール誘導体

は、オキシアルキレン鎖を持つポリビニルアルコール単位を有する高分子化合物の水酸基(ポリビニルアルコール単位由来の残存水酸基、および導入されたオキシアルキレン含有基由来の水酸基の合計)の一部または全部が置換されたものである。ここで、ポリビニルアルコール単位を有する高分子化合物は、分子中にポリビニルアルコール単位を有する数平均重合度20以上、好ましくは30以上、さらに好ましくは50以上の高分子化合物において、上記ポリビニルアルコール単位中の水酸基の一部または全部がオキシアルキレン含有基によって置換されたものである。この場合、数平均重合度の上限は、取り扱い性等を考慮すると、2,000以下、より好ましくは500以下、特に200以下であることが好ましい。

【0033】上記ポリビニルアルコール単位を有する高分子化合物は、上記数平均重合度範囲を満たし、かつ、分子中のポリビニルアルコール単位の分率が98モル%以上のホモポリマーが最適であるが、これに限定されるものではなく、上記数平均重合度範囲を満たし、かつ、ポリビニルアルコール分率が好ましくは60モル%以上、より好ましくは70モル%以上のポリビニルアルコール単位を有する高分子化合物、例えば、ポリビニルアルコールの水酸基の一部がホルマル化されたポリビニルホルマル、ポリビニルアルコールの水酸基の一部がアルキル化された変性ポリビニルアルコール、ポリ(エチレンビニルアルコール)、部分ケン化ポリ酢酸ビニル、その他の変性ポリビニルアルコール等を用いることができる。

【0034】この高分子化合物は、上記ポリビニルアルコール単位中の水酸基の一部または全部が平均モル置換度0.3以上のオキシアルキレン含有基(なお、このオキシアルキレン基は、その水素原子の一部が水酸基によって置換されていてもよい)で置換されているものであり、好ましくは30モル%以上、より好ましくは50モル%以上置換されているものである。ここで、平均のモル置換度(MS)は、仕込み質量と反応生成物の質量を正確に測定することで算出できる。

【0035】(c) 成分のポリグリシドール誘導体は、下記式(11)で示される単位(以下、A単位という)と、下記式(12)で示される単位(以下、B単位という)とを有し、分子鎖の各末端が分子鎖の末端が所定の置換基により封鎖されたものである。

【0036】

【化7】



【0037】ここで、上記ポリグリシドールは、グリシドールまたは3-クロロ-1, 2-プロパンジオールを重合させることにより得ることができるが、一般的には、グリシドールを原料とし、塩基性触媒またはルイス酸触媒を用いて重合を行うことが好ましい。

【0038】上記ポリグリシドールは、分子中にA、B二つの単位を両者合わせて2個以上、好ましくは6個以上、より好ましくは10個以上有するものである。この場合、上限は特に制限されないが、通常10,000個以下程度である。これら各単位の合計数は、必要とするポリグリシドールの流動性および粘性等を考慮して適宜設定すればよい。また、分子中のA単位とB単位の比率は、モル比でA:B=1/9~9/1、好ましくは3/7~7/3である。なお、A、B単位の出現には規則性はなく、任意の組み合わせが可能である。

【0039】さらに、上記ポリグリシドールにおけるゲル濾過クロマトグラフィー(GPC)を用いたポリエチレングリコール換算の重量平均分子量(Mw)が好ましくは200~730,000、より好ましくは200~100,000、さらに好ましくは600~20,000のものである。また、平均分子量比(Mw/Mn)が1.1~2.0、より好ましくは1.1~1.0である。

【0040】分子鎖の末端が置換基で封鎖されたポリグリシドールとしては、分子鎖末端のOH基の10%以上がハロゲン原子、非置換または置換一価炭化水素基、R¹⁰CO-基(R¹⁰は炭素数1~10の非置換または置換一価炭化水素基)、R¹⁰₃Si-基(R¹⁰は上記と同じ)、アミノ基、アルキルアミノ基、H(OR¹¹)_u-基(R¹¹は炭素数2~5のアルキレン基、uは1~100の整数)、およびリン原子を含む基から選ばれる1種または2種以上の一価の基によって封鎖されたポリグリシドール誘導体を用いる。上記炭素数1~10の非置換または置換の一価炭化水素基としては、上記R⁸およびR⁹と同じものを用いることができ、特に炭素数1~8のものが好ましい。なお、置換基は末端OH基に各種基を導入する公知の手法を用いて導入することができる。

【0041】(d)成分の架橋可能な官能基を有する化合物としては、①分子中にエポキシ基を有する化合物と、このエポキシ基と反応可能な2つ以上の活性水素基とを有する化合物、②分子中にイソシアネート基を有する化合物と、このイソシアネート基と反応可能な2つ以上の活性水素基とを有する化合物、③分子中に反応性二重結合を2つ以上有する化合物を用いることができる。

【0042】①分子中にエポキシ基を有する化合物としては、分子中に2個以上のエポキシ基を有する化合物が好ましく、例えば、ソルビトールポリグリシジルエーテル、ソルビタンポリグリシジルエーテル、ポリグリセロールポリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールポリグリシジルエーテル、ジグリセロールポリグリシジルエーテル、トリグリシジル・トリス(2-ヒドロキシエ

テル)イソシアヌレート等を用いることができる。

【0043】上記エポキシ基を有する化合物に、2つ以上の活性水素基を有する化合物、例えば、アミン化合物、アルコール化合物、カルボン酸化合物、フェノール化合物を反応させて、三次元網目構造を形成することができる。具体的には、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、エチレングリコール・プロピレングリコール共重合体等の高分子ポリオール、エチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、2, 2-ジメチル-1, 3-プロパンジオール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、1, 4-ビス(β-ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、p-キシリレンジオール、フェニルジエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、ポリエチレンジイミン、その他の多官能アミン、多官能カルボン酸等が挙げられる。

【0044】②分子中にイソシアネート基を有する化合物としては、例えば、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ナフチレンジイソシアネート、ジフェニルメタレンジイソシアネート、ビフェニレンジイソシアネート、ジフェニルエーテルジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート等の分子中に2個以上のイソシアネート基を有する化合物を用いることができる。

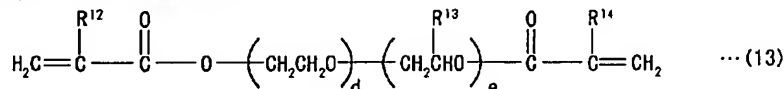
【0045】なお、上記イソシアネート化合物と多価ポリオール化合物とを反応させたイソシアネート末端のポリオール化合物も使用できる。この場合、イソシアネート化合物の[NCO]と、ポリオール化合物の[OH]との化学量論比は[NCO]>[OH]であり、具体的には[NCO]:[OH]=1.03/1~1.0/1の範囲、好ましくは1.10/1~5/1の範囲である。

【0046】また、ポリオール化合物の代わりに、2つ以上の活性水素基を有するアミン化合物をイソシアネート化合物と反応させてもよい。アミン化合物としては、1級、2級のアミノ基を有するものを使用することができるが、1級アミノ基を有する化合物がより好ましい。例えば、エチレンジアミン、1, 6-ジアミノヘキサン、1, 4-ジアミノブタン、ピペラジン等のジアミン類、ポリエチレンジアミン等のポリアミン類、N-メチルジエタノールアミン、アミノエタノール等のアミノアルコールなどが挙げられ、これらの中でもより好ましいものは官能基の反応性が等しいジアミン類である。この場合もイソシアネート化合物の[NCO]と、アミン化合物の[NH₂]または[NH]と、の化学量論比は[NCO]>[NH₂]+[NH]である。

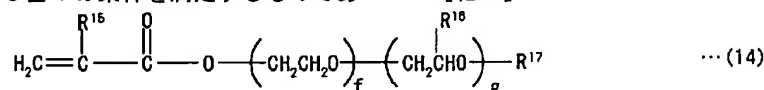
【0047】これらイソシアネート基を有する化合物のみでは、三次元網目構造を形成することができない

め、これらの化合物に2つ以上の活性水素基を有する化合物、例えば、アミン化合物、アルコール化合物、カルボン酸化合物、フェノール化合物を反応させる必要がある。なお、2つ以上の活性水素基を有する化合物としては、上述と同様のものを用いることができる。

【0048】上記③反応性二重結合を有する化合物としては、特に限定されるものではないが、上記(1)の不飽和ポリウレタン化合物、または下記一般式(13)で



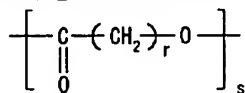
【0050】ただし、式中、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} は水素原子、またはメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*s*-ブチル基、*t*-ブチル基等の炭素数1~6、特に1~4のアルキル基を示し、 $d \geq 1$ かつ $e \geq 0$ の条件を満足するものか、または $d \geq 0$ かつ $e \geq 1$ の条件を満足するものであ



【0052】ただし、式中、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} は水素原子、またはメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*s*-ブチル基、*t*-ブチル基等の炭素数1~6、特に1~4のアルキル基を示し、 $f \geq 1$ かつ $g \geq 0$ の条件を満足するものか、または $f \geq 0$ かつ $g \geq 1$ の条件を満足するものであり、 $f + g$ は100以下、特に1~30であることが好ましい。特に R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} はメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*s*-ブチル基、*t*-ブチル基が好ましい。

【0053】なお、必要に応じて、例えば、グリシジルメタクリレート、グリシジルアクリレート、メタクリル酸テトラヒドロフルフリル等のアクリル酸またはメタクリル酸エステル、メタクリロイルイソシアネート、2-ヒドロキシメチルメタクリル酸、*N*、*N*-ジメチルアミノエチルメタクリル酸等の分子中にアクリル酸基またはメタクリル酸基を1つ有する化合物を添加することができる。さらに、*N*-メチロールアクリルアミド、メチレンビスアクリルアミド、ダイアセトンアクリルアミド等のアクリルアミド化合物、ビニルオキサゾリン類、炭酸ビニレン等のビニル化合物等、またはその他の反応性の二重結合を有する化合物を添加することもできる。この場合にも、三次元網目構造を形成するためには、上述のような分子中に反応性二重結合を2つ以上有する化合物を添加する必要がある。

【0054】上記(1)の不飽和ポリウレタン化合物、またはポリオキシアルキレン成分を含有するジエステル



示されるポリオキシアルキレン成分を含有するジエステル化合物等を用いることが好ましく、これらと下記一般式(14)で示されるポリオキシアルキレン成分を含有するモノエステル化合物、およびトリエステル化合物とを組み合わせる用いることが推奨される。

【0049】

【化8】

り、 $e + d$ は100以下、特に1~30であることが好ましい。特に R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} はメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*s*-ブチル基、*t*-ブチル基が好ましい。

【0051】

【化9】

化合物とポリオキシアルキレン成分を含有するモノエステル化合物とを、電極組成物中で加熱または電子線、マイクロ波、高周波などを照射することによって、または混合物を加熱することにより三次元網目構造を形成することができる。この場合、不飽和ポリウレタン化合物またはポリオキシアルキレン成分を含有するジエステル化合物に、さらに一官能性モノマーであるポリオキシアルキレン成分を含有するモノエステル化合物を添加することが好ましい。このようなモノエステル化合物を添加することで、三次元網目上にポリオキシアルキレン分岐鎖を導入することができる。なお、不飽和ポリウレタン化合物またはポリオキシアルキレン成分を含有するジエステル化合物と、ポリオキシアルキレン成分を含有するモノエステル化合物との組成比は、特に限定されるものではない。

【0055】これら(a)~(c)、(d)成分を含むバインダーポリマーを、加熱する、または電子線、マイクロ波、高周波等を照射することによって、(d)成分の架橋可能な官能基を有する化合物を反応(重合)させて得られるポリマーの三次元網目構造に、上記(a)~(c)成分のポリマーの分子鎖が相互に絡みついた半相互侵入高分子網目構造を形成するものである。

【0056】次に、上記(111)のバインダーポリマーとしては、下記一般式(9)で表わされる単位を含む熱可塑性樹脂を用いることが好ましい。

【0057】

【化10】

... (9)

(式中、rは3～5、sは5以上の整数を示す。)

【0058】このような熱可塑性樹脂としては、(E) ポリオール化合物と、(F) ポリイソシアネート化合物と、(G) 鎖伸長剤とを反応させてなる熱可塑性ポリウレタン系樹脂を用いることが好ましい。なお、熱可塑性ポリウレタン系樹脂には、ウレタン結合を有するポリウレタン樹脂以外にも、ウレタン結合とウレア結合とを有するポリウレタンウレア樹脂も含まれる。

【0059】(E) 成分のポリオール化合物としては、ポリエステルポリオール、ポリエステルポリエーテルポリオール、ポリエステルポリカーボネートポリオール、ポリカプロラクトンポリオール、またはこれらの混合物を用いることが好ましい。このような(E) 成分のポリオール化合物の数平均分子量は1,000～5,000であることが好ましく、より好ましくは1,500～3,000である。ポリオール化合物の数平均分子量が小さすぎると、得られる熱可塑性ポリウレタン系樹脂フィルム、の耐熱性、引張り伸び率などの物理特性が低下する場合がある。一方、大きすぎると、合成時の粘度が上昇し、得られる熱可塑性ポリウレタン系樹脂の製造安定性が低下する場合がある。なお、ここでのいうポリオール化合物の数平均分子量は、いずれもJIS K1577に準拠して測定した水酸基価に基づいて算出した数平均分子量を意味する。

【0060】(F) 成分のポリイソシアネート化合物としては、例えば、トリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、1,5-ナフチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート類；ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロ

ンジイソシアネート、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、水添化キシリレンジイソシアネート等の脂肪族または脂環式ジイソシアネート類等が挙げられる。

【0061】(G) 成分の鎖伸長剤としては、イソシアネート基および反応性の活性水素原子を分子中に2個有し、かつ分子量が300以下である低分子量化合物を用いることが好ましい。このような低分子量化合物としては、公知の種々の化合物を使用でき、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-プロパンジオール、等の脂肪族ジオール；1,4-ビス(β-ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、1,4-シクロヘキサジジオール、ビス(β-ヒドロキシエチル)テレフタレート等の芳香族ジオールまたは脂環式ジオール；ヒドラジン、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、キシリレンジアミン等のジアミン；アジピン酸ヒドラジド等のアミノアルコール等が挙げられ、これらの1種を単独でまたは2種以上を組合わせて用いることができる。

【0062】なお、上記熱可塑性ポリウレタン系樹脂においては、(E) 成分のポリオール化合物100重量部に対して(F) 成分のポリイソシアネート化合物を5～200重量部、好ましくは20～100重量部添加し、

(G) 成分の鎖伸長剤を1～200重量部、好ましくは5～100重量部添加する。

【0063】また、上記熱可塑性樹脂は、下記式から求めた膨潤率が150～800重量%の範囲であることが好ましく、より好ましくは250～500重量%、さらに好ましくは250～400重量%である。

【0064】

【数1】

$$\text{膨潤率 (\%)} = \frac{20^\circ\text{Cで電解質溶液に24時間浸漬した後の膨潤熱可塑性樹脂の重量 (g)}}{20^\circ\text{Cで電解質溶液に浸漬前の熱可塑性樹脂の重量 (g)}} \times 100$$

【0065】次に、上記(IV)のバインダーポリマーであるフッ素系高分子材料としては、例えば、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、フッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体[P(VDF-HFP)]、フッ化ビニリデンと塩化3フッ化エチレンとの共重合体[P(VDF-CTFE)]等が好ましく用いられる。これらの内でも、フッ化ビニリデンが50重量%以上、特に70重量%以上(上限値は97重量%程度である)であるものが好適である。この場合、フッ素系ポリマーの重量平均分子量は、特に限定はないが、500,000～2,000,000が好ましく、より好ましくは500,000～1,500,000である。重量平均分子量が小さすぎると物理的強度が著しく低下する場合がある。

【0066】上記分極性電極組成物は、以上で説明した電極用活性炭(必要に応じて導電材を含む)、およびバインダーポリマーを溶液状に調製したバインダー溶液と、必要に応じて溶媒とを混合容器に收容し、湿式混合

して得ることができる。なお、バインダーポリマーの添加量は、電極用活性炭100重量部に対して、0.5～20重量部、特に、1～10重量部であることが好ましい。

【0067】このようにして得られた分極性電極組成物を集電体上に塗布することにより、本発明の電気二重層キャパシタ用分極性電極が得られることとなる。ここで、集電体を構成する正・負極としては、通常電気二重層キャパシタに用いられるものを任意に選択して使用できるが、正極集電体としてアルミニウム箔または酸化アルミニウムを用いることが好ましく、一方、負極集電体として銅箔、ニッケル箔または表面が銅めっき膜もしくはニッケルめっき膜にて形成された金属箔を用いることが好ましい。

【0068】上記各集電体を構成する箔の形状としては、薄い箔状、平面に広がったシート状、孔が形成されたスタンパブルシート状等を採用できる。また、箔の厚さとしては、通常、1～200μm程度であるが、電極

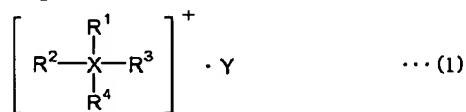
全体に占める活性炭の密度および電極の強度等を考慮すると、8～100 μm が好ましく、特に8～30 μm がより好ましい。なお、分極性電極は、分極性電極組成物を溶融混練した後、押出し、フィルム成形することにより形成することもできる。

【0069】本発明に係る電気二重層キャパシタは、一対の分極性電極と、これら分極性電極間に介在させたセパレータと、非水系有機溶媒および電解質塩を含んでなる電解液とを含む電気二重層キャパシタにおいて、前記分極性電極として上述の電気二重層キャパシタ用分極性電極を用いるものである。

【0070】ここで、上記電解質塩としては、通常電気二重層キャパシタに用いられるものであればよく、例えば、一般式： $\text{R}^{18}\text{R}^{19}\text{R}^{20}\text{R}^{21}\text{N}^+$ または $\text{R}^{18}\text{R}^{19}\text{R}^{20}\text{R}^{21}\text{P}^+$ （但し、 $\text{R}^{18}\sim\text{R}^{21}$ は互いに同一または異種の炭素数1～10のアルキル基である）等で示される第4級オニウムカチオンやリチウムイオンと、 BF_4^- 、 $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2^-$ 、 PF_6^- 、 ClO_4^- 等のアニオンとを組み合わせた塩を用いることができ、具体的には、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{PBF}_4$ 、 $(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{PBF}_4$ 、 $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{PBF}_4$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_{13})_4\text{PBF}_4$ 、 $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{CH}_3\text{PBF}_4$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_3(\text{Ph}-\text{CH}_2)\text{PBF}_4$ （ Ph はフェニル基を示す）、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{PPF}_6$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{PCF}_3\text{SO}_2$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBF}_4$ 、 $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_{13})_4\text{NBF}_4$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_6\text{NPF}_6$ 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 等が挙げられ、これらの1種を単独でまたは2種以上を組み合わせる用いることができるが、特に下記一般式（1）で示される電解質塩を用いることが好ましい。

【0071】

【化11】



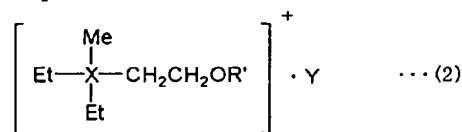
〔式中、 $\text{R}^1\sim\text{R}^4$ は互いに同一もしくは異種の炭素数1～5のアルキル基、または $\text{R}'-\text{O}-\text{(CH}_2)_n-$ で表されるアルコキシアルキル基（ R' はメチル基またはエチル基を示し、 n は1～4の整数である。）を示し、これら R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 のいずれか2個の基が環を形成していても構わない。ただし、 $\text{R}^1\sim\text{R}^4$ の内少なくとも1つは上記アルコキシアルキル基である。 X は窒素原子またはリン原子を示し、 Y は一価のアニオンを示

す。〕

【0072】ここで、炭素数1～5のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、2-プロピル基、ブチル基、ペンチル基等が挙げられる。 $\text{R}'-\text{O}-\text{(CH}_2)_n-$ で表されるアルコキシアルキル基としては、メトキシまたはエトキシメチル基、メトキシまたはエトキシエチル基、メトキシまたはエトキシプロピル基、メトキシまたはエトキシブチル基が挙げられるが、特にメチル基、2個のエチル基、およびアルコキシエチル基を有する下記一般式（2）で示される化合物が好適に用いられる。

【0073】

【化12】



〔式中、 R' はメチル基またはエチル基を示し、 X は窒素原子またはリン原子を示し、 Y は一価のアニオンを示す。また、 Me はメチル基を、 Et はエチル基を意味する。〕

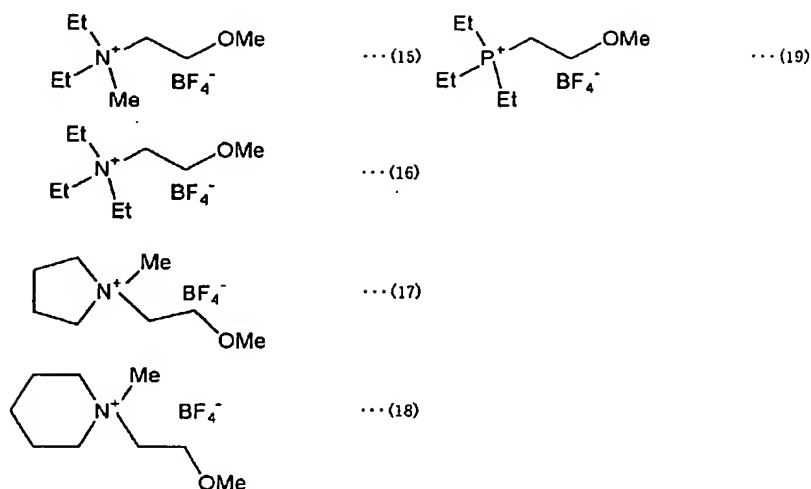
【0074】また、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 のいずれか2個の基が環を形成している化合物としては、 X に窒素原子を採用した場合には、アジリジン環、アゼチジン環、ピロリジン環、ピペリジン環等を有する4級アンモニウム塩、一方、 X にリン原子を採用した場合には、ペンタメチレンホスフィン（ホスホリナン）環等を有する4級ホスホニウム塩等が挙げられる。

【0075】上記一価のアニオン Y としては、特に限定されるものではなく、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 、 AlCl_4^- 、 HSO_4^- 、 ClO_4^- 、 CH_3SO_3^- 、 CF_3SO_3^- 、 CF_3CO_2^- 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 等のアニオンを用いることができるが、非水系有機溶媒中での解離度、安定性および移動度等を考慮すると、特に、 BF_4^- または PF_6^- であることが好適である。

【0076】本発明において、好適に用いられる4級アンモニウム塩および4級ホスホニウム塩の具体例としては、以下の化合物（15）～（19）が挙げられる（式中、 Me はメチル基、 Et はエチル基を示す）。

【0077】

【化13】



【0078】上記4級アンモニウム塩の一般的な合成法は、次の通りである。まず、3級アミン類と、アルキルハライドまたはジアルキル硫酸等とを混合し、必要に応じて加熱を行うことで4級アンモニウムハライド塩とする。なお、アルコキシエチルハライド、アルコキシメチルハライド等の反応性の低い化合物を用いる場合、オートクレーブ等を用いて加圧下で反応させることが好適である。上述のようにして得られた4級アンモニウムハライド塩を、水等の水性媒体中に溶解し、ホウフッ化水素酸や、テトラフルオロリン酸等の必要とするアニオン種を発生させる試薬と反応させてアニオン交換反応を行い、本発明の4級アンモニウム塩を得ることができる。

【0079】一方、4級ホスホニウム塩は、4級アンモニウム塩と同様、3級ホスフィン類と、アルキルハライドまたはジアルキル硫酸等とを混合し、必要に応じて加熱を行うことで、一般的に合成することができる。また、陰イオンを種々に変化させた4級ホスホニウム塩を製造する場合には、4級アンモニウム塩同様、4級ホスホニウムハライド（塩化物、臭化物、ヨウ化物）を、水性媒体中に溶解し、必要とするアニオン種を発生させる試薬と反応させて、アニオン交換反応を行えばよい。

【0080】なお、上記電解質塩を非水系有機溶媒に溶解させた電解液を低温下においた場合に、当該電解質塩の析出が生じにくいことを考慮すると、電解質塩の融点は 25°C 以下であることが好ましく、 15°C 以下であることがより好ましい。融点が 25°C より高い電解質塩の場合、低温下において溶媒中で析出し、その結果、電解液のイオン電導率が低下し、取り出せる電気量が低下することとなる。この場合、融点は低いほどよく、その下限値は特に限定されない。

【0081】また、上記非水系有機溶媒としては、上記電解質塩を溶解することができ、電気二重層キャパシタの作動電圧範囲で安定なものであれば、特に限定はないが、誘電率が大きく、電気化学的安定範囲が広いものであるとともに、使用温度範囲が広く安全性に優れている

ものが好ましい。

【0082】具体的には、ジブチルエーテル、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-エトキシメトキシエタン、メチルジグリム、メチルトリグリム、メチルテトラグリム、エチルグリム、エチルジグリム、ブチルジグリム等、グリコールエーテル類（エチルセルソルブ、エチルカルビトール、ブチルセルソルブ、ブチルカルビトール等）などの鎖状エーテル類、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1, 3-ジオキサソラン、4, 4-ジメチル-1, 3-ジオキサン等の複素環式エーテル、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、 δ -バレロラクトン、3-メチル-1, 3-オキサゾリジイン-2-オン、3-エチル-1, 3-オキサゾリジイン-2-オン等のブチロラクトン類、その他電気化学素子に一般に使用される溶剤であるアミド溶剤（N-メチルホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、N-メチルアセトアミド、N-メチルピロリジノン等）、カーボネート溶剤（ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、スチレンカーボネート等）、イミダゾリジノン溶剤（1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等）などが挙げられ、これらの溶媒の中から1種を単独でまたは2種以上を混合して用いることもできるが、特にプロピレンカーボネートまたはプロピレンカーボネートを主成分として含む混合溶媒を用いることが好適である。

【0083】上記電解液において、溶媒中の電解質塩の濃度は、特に限定はないが、 $0.1 \sim 5.0 \text{ mol/L}$ 、好ましくは $1.0 \sim 4.0 \text{ mol/L}$ である。電解質塩の濃度が 0.1 mol/L 未満であると、内部抵抗が増大することにより損失が増大する虞があり、一方、 5.0 mol/L を超えると、低温になったときに電解質塩が析出して安定性が低下する等の不具合が生じる虞がある。ただし、上記一般式（1）、（2）で示される電解質塩は、通常用いられる電解質塩よりも非水系有機

溶媒に対する溶解性に優れ、しかも、融点が25℃以下のものが多いため、電解質塩濃度を通常よりも濃くして使用しても低温時において電解質塩の析出が生じにくい。

【0084】上記セパレータとしては、通常電気二重層キャパシタ用のセパレータとして用いられているものを使用することができる。例えば、①セパレータ基材に電解液を含浸させてなるもの、②分極性電極に用いたポリマーバインダーをフィルム状に形成したもの、③上式から求めた膨潤率が150～800重量%の範囲である熱可塑性樹脂を成形した後、電解液に浸漬し、膨潤させて得られるゲル電解質膜からなるもの、等を用いることができる。

【0085】上記①のセパレータ基材としては、通常電気二重層キャパシタ用のセパレータ基材として用いられているものを使用することができる。例えば、ポリオレフィン不織布、PTFE多孔体フィルム、クラフト紙、レーヨン繊維・サイザル麻繊維混抄シート、マニラ麻シート、ガラス繊維シート、セルロース系電解紙、レーヨン繊維からなる抄紙、セルロースとガラス繊維の混抄紙、またはこれらを組み合わせて複数層に構成したものなどを使用することができる。

【0086】また、セパレータとして、②分極性電極に用いたポリマーバインダーをフィルム状に形成したものをを用いることもでき、③上述の式から求めた膨潤率が150～800重量%の範囲である熱可塑性樹脂を成形した後、電解液に浸漬し、膨潤させて得られるゲル電解質膜からなるものをを用いることもできる。これらのセパレータを用いた場合、電極用ポリマーバインダー（熱可塑性樹脂）と組成が共通し、電極-セパレータ間の界面を一体化制御できるので、さらに内部抵抗を下げるができる。

【0087】本発明の電気二重層キャパシタは、上記のようにして得られる一対の分極性電極間にセパレータを介在させてなる電気二重層キャパシタ構造体を積層、折畳、または捲回させて、さらにコイン型に形成し、これを電池缶またはラミネートパック等の電池容器に収容した後、電解液を充填し、電池缶であれば封缶することにより、一方、ラミネートパックであればヒートシールすることにより、組み立てることができる。

【0088】上述のようにして得られる本発明の電気二重層キャパシタは、携帯電話、ノート型パソコンや携帯用端末等のメモリーバックアップ電源用途、携帯電話、携帯用音響機器等の電源、パソコン等の瞬時停電対策用電源、太陽光発電、風力発電等と組み合わせることによるロードレベリング電源等の種々の小電流用の蓄電デバイスに好適に使用することができる。また、大電流で充放電可能な電気二重層キャパシタは、電気自動車、電動工具等の大電流を必要とする大電流蓄電デバイスとして好適に使用することができる。

【0089】

【実施例】以下、実施例、合成例および比較例を挙げて、本発明をより具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。

【0090】[1] 電極用活性炭の製造

【実施例1】多官能イソシアネートの混合物であるミリオネート（MR-200、日本ポリウレタン工業（株）製）100重量部に、カルボジイミド化触媒である3-メチルー1-フェニルー2-ホスホレン-1-オキシド0.2重量部を加え、強制攪拌器で十分に攪拌混合した後、110℃で1時間加熱して発泡体化した固体を得た。得られた発泡体を1mm角以下に細かく粉碎した後、この粉碎物を800℃で1時間加熱して炭化させ、続いて、該炭化物を管状炉に投入するとともに、炭化物1重量部に対して水5重量部の割合の量の水を導入し、窒素雰囲気下900℃で2時間水蒸気賦活を行い、電極用活性炭1を8.1重量部得た。

【0091】【実施例2】炭化温度を700℃とし、水蒸気賦活を800℃で3時間行った以外は、実施例1と同様にして、電極用活性炭2を10.9重量部得た。

【0092】【実施例3】多官能イソシアネートの混合物としてミリオネート（MR-400、日本ポリウレタン工業（株）製）100重量部を用い、炭化時間を2時間とした以外は、実施例1と同様にして、電極用活性炭3を7.1重量部得た。

【0093】【実施例4】多官能イソシアネートの混合物としてミリオネート（MR-400、日本ポリウレタン工業（株）製）100重量部を用い、水蒸気賦活を750℃で3時間行った以外は、実施例1と同様にして、電極用活性炭4を11.9重量部得た。

【0094】【実施例5】多官能イソシアネートの混合物としてコロネート（1130、日本ポリウレタン工業（株）製）100重量部を用い、炭化温度を600℃、水蒸気賦活温度を950℃とした以外は、実施例1と同様にして、電極用活性炭5を5.4重量部得た。

【0095】【実施例6】多官能イソシアネートの混合物であるコロネート（1130、日本ポリウレタン工業（株）製）100重量部に、カルボジイミド化触媒である3-メチルー1-フェニルー2-ホスホレン-1-オキシド0.2重量部を加え、強制攪拌器で十分に攪拌混合した後、110℃で1時間加熱して発泡体化した固体を得た。得られた発泡体を1mm角以下に細かく粉碎した後、この粉碎物を600℃で1時間加熱して炭化させた。続いて、得られた炭化物54重量部に對し、108重量部の水酸化カリウム（片山化学工業（株）製）を水540重量部に溶解した溶液を加え、攪拌混合して均一な溶液を得た。この溶液を100℃以上で真空乾燥させて水分を十分に除去し、残留物を管状炉に投入し、窒素雰囲気下700℃で2時間アルカリ賦活を行った。賦活処理終了後、反応物をイソプロパノール中に懸濁させた

懸濁液を濾過し、残渣を水に投入し、さらに濾過、水洗を濾液が中性を示すようになるまで繰り返し行った。最終的に、濾過後の残渣を100℃以上で真空乾燥して、電極用活性炭6を5.4重量部得た。

【0096】【比較例1】フェノール樹脂（PL-4222、アドケムコ（株）製）100重量部を110℃で10時間加熱して固化させた。これをさらに、140℃で3時間、続いて180℃で10時間加熱し、完全に不融化させた。不融化させたフェノール樹脂を1mm角以下に細かく粉碎し、この粉碎物を800℃で1時間加熱して炭化させた。得られた炭化物を管状炉に投入するとともに、炭化物1重量部に対して水5重量部の割合の量の水を導入し、窒素雰囲気下900℃で2時間水蒸気賦活を行い、電極用活性炭7を10.6重量部得た。

【0097】【比較例2】水蒸気賦活時間を3時間にした以外は、比較例1と同様にして、電極用活性炭8を3.7重量部得た。

【0098】【比較例3】フェノール樹脂（PL-4222、群栄化学工業（株）製）70重量部、および流動パラフィン（和光純薬工業（株）製）30重量部を110℃で10時間加熱して固化させた以外は、比較例1と同様にして、電極用活性炭9を8.6重量部得た。

【0099】【比較例4】水蒸気賦活時間を3時間にした以外は、比較例3と同様にして、電極用活性炭10を3.0重量部得た。

【0100】【2】電気二重層キャパシタ用分極性電極、電気二重層キャパシタの作製

【実施例7～12、比較例5～8】上記各実施例および比較例で得られた各電極用活性炭1～10、導電性カーボン、ポリウレタン樹脂、N-メチルピロリドン（以下、NMPという）を、活性炭：導電性カーボン：ポリウレタン樹脂：NMP＝41.9：3.7：2.2：52.2の割合で混合してペースト状にし、電気二重層キャパシタの正負極の分極性電極組成物を調製した。得られた分極性電極組成物を、アルミニウム基板に、乾燥膜厚が100μmとなるようにドクターブレードにより塗布し、80℃で4時間乾燥させた後、圧延して分極性電極を得た。

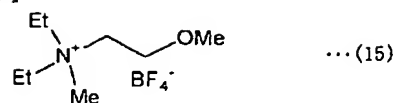
【0101】得られた分極性電極を用い、セルロース系のセパレータを一对の分極性電極間に介在させてセルを組み立て、テトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレート（以下、TEAという）のプロピレンカーボネート（以下、PCという）1.0M溶液を電解液として注液し、電気二重層キャパシタとした。

【0102】【実施例13】下記合成例で得られた電解質塩を、PCに2.0Mの濃度になるように溶解させた電解液を用いた以外は、上記実施例7と同様な手順で電気二重層キャパシタを作製した。

【0103】【合成例】化合物（15）の合成

【0104】

【化14】



【0105】ジエチルアミン（関東化学（株）製）100mlと2-メトキシエチルクロライド（関東化学（株）製）85mlとを混合し、得られた混合溶液をオートクレープ中に入れ、100℃で24時間反応させた。この時、内圧は、1.3kgf/cm²であった。24時間後、析出した結晶と反応液との混合物に水酸化カリウム（片山化学工業（株）製）56gを溶解した水溶液200mlを加え、2層に別れた有機層を分液漏斗で分液した。さらに、塩化メチレン（和光純薬工業（株）製）100mlを加え抽出する操作を2回行った。分液した有機層をまとめ、飽和食塩水で洗浄した後、炭酸カリウム（和光純薬工業（株）製）を加えて乾燥し、減圧濾過した。得られた有機層の溶媒をロータリーエバポレーターを用いて留去し、残留分について常圧蒸留を行い、沸点135℃付近の留分を18.9g得た。この化合物が2-メトキシエチルジエチルアミンであることを¹H-核磁気共鳴スペクトル（以下、NMRという）により確認した。

【0106】得られた2-メトキシエチルジエチルアミン8.24gをテトラヒドロフラン（和光純薬工業（株）製）10mlに溶解し、氷冷下、ヨウ化メチル（和光純薬工業（株）製）4.0mlを加えた。30分後、アイスバスを外し、室温にて一晚撹拌した。この反応溶液の溶媒を減圧留去し、得られた固形分をエタノール（和光純薬工業（株）製）-テトラヒドロフラン系で再結晶し、2-メトキシエチルジエチルメチルアンモニウムヨウ素塩を16g得た。

【0107】続いて、2-メトキシエチルジエチルメチルアンモニウムヨウ素塩15.0gを蒸留水100mlに溶解し、酸化銀（関東化学（株）製）6.37gを加え、3時間撹拌した。この反応混合物を減圧濾過して、沈殿物を取り除いた後、撹拌下、42%テトラフルオロホウ酸（関東化学（株）製）を反応液がpH5～6付近になるまで少量ずつ加えた。この反応溶液を凍結乾燥し、さらに真空ポンプで水を十分留去し、室温（25℃）で液体状の化合物（15）を12.39g得た。

【0108】【静電容量】上記実施例7～13および比較例5～8で得られた電気二重層キャパシタについて、下記条件にて電流密度充放電試験を行い、静電容量を測定した。

（静電容量測定条件）各電気二重層キャパシタを電流密度1.59mA/cm²、2.0～2.5Vの設定で充放電を行った。定電流で充電し、電圧が設定電圧に達してから2時間以上定電圧充電を行った後に、1.59mA/cm²の電流密度で放電を行い、電気エネルギーの

積算値から静電容量を算出した。結果を表1に示す。

【表1】

【0109】

| | 活性炭No. | 賦活温度 (°C) | 賦活時間 (h) | 電解質塩 | 静電容量 (F/g) |
|-------|--------|--------------|-------------|---------|---------------|
| 実施例7 | 1 | 900 | 2 | TEA | 30.1 |
| 実施例8 | 2 | 800 | 3 | TEA | 29.2 |
| 実施例9 | 3 | 900 | 2 | TEA | 29.6 |
| 実施例10 | 4 | 750 | 3 | TEA | 24.3 |
| 実施例11 | 5 | 950 | 2 | TEA | 27.6 |
| 実施例12 | 6 | 700 | 2 | TEA | 30.0 |
| 実施例13 | 1 | 900 | 2 | 化合物(15) | 31.5 |
| 比較例5 | 7 | 900 | 2 | TEA | 12.6 |
| 比較例6 | 8 | 900 | 3 | TEA | 19.5 |
| 比較例7 | 9 | 900 | 2 | TEA | 18.5 |
| 比較例8 | 10 | 900 | 3 | TEA | 24.3 |

【0110】表1に示されるように、本発明の3次元架橋構造を有するポリカルボジイミド樹脂を原料とする活性炭を分極性電極材料として用いた実施例7～13の電気二重層キャパシタは、従来のフェノール樹脂由来の活性炭を分極性電極材料として用いた比較例5～8の電気二重層キャパシタと同等以上の性能を有していることがわかる。すなわち、900°Cで2時間賦活処理した活性炭を用いた実施例7、9および比較例5、7を比較すれば明らかなように、本発明のポリカルボジイミド樹脂を原料とした方が、フェノール樹脂を原料とする場合よりも短時間の処理で高性能の活性炭が得られていることがわかる。

【0111】

【発明の効果】本発明によれば、イソシアネート基を3個以上有する化合物を重合させて得た3次元架橋構造を有するポリカルボジイミド樹脂を炭化後、賦活処理して得られた電極用活性炭であるから、従来のフェノール樹脂等を原料とする活性炭よりも賦活処理時間を短くすることができ、製造コストの低減化および生産性の向上を図ることができる。さらに、得られた活性炭の性能は従来品と同等以上のものであるため、該活性炭を原料として作製した分極性電極を用いることで、高い静電容量を有する電気二重層キャパシタを提供することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 小谷 美嗣

千葉県千葉市緑区大野台1-2-3 日清
紡績株式会社研究開発センター内

Fターム(参考) 4G046 HA03 HA04 HC03 HC09